I. Über Additionsprodukte von Trinitrobenzolen.
II. Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbstoffe und deren Iminbasen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Friedrich Heyde

aus **Radeburg.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Paal.

Leipzig, den 20. Dezember 1913.

Der Procancellar.
Kirchner.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das mir während meines ganzen Studiums in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

I. Über Additionsprodukte von Trinitrobenzolen . . 9
Allgemeiner Teil 11
Experimenteller Teil 16
1. Salze des Trinitrobenzol-aci-Acetons 16
2. Salze des Trinitrobenzol-aci-Acetophenons 19
3. Salze des Trinitrobenzol-aci-Acetessigesters 20
Verhalten der Salze gegen Bromlösung 22
4. Einwirkung sekundärer aliphatischer Amine auf Trinitrobenzol 24
5. Einwirkung tertiärer Amine auf Trinitrobenzol 26
6. Trinitrobenzol-Hydrazin 26
7. Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrobenzol und Trinitrotoluol 27
Optischer Teil 32

II. Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbstoffe und deren Iminbasen 35
1. Über die Iminbase aus Pseudo-Neufuchsin 37
Experimenteller Teil 39
Optische Untersuchungen 41
2. Über die Farbbasen aus Kristallviolett 44
3. Über die auxochrome Wirkung der Methoxyl-Gruppen in Triphenylmethan-Farbsalzen 48
Experimenteller Teil 49
Optischer Teil 51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

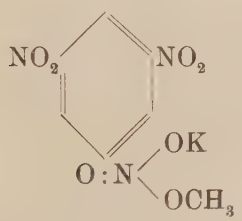
https://archive.org/details/IA41547001_0088

I. Über Additionsprodukte von Trinitrobenzolen.

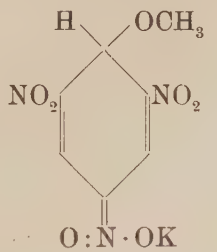
Allgemeiner Teil.

Bekanntlich bilden die fast farblosen Trinitrobenzole durch Addition von Alkalialkoholaten tief dunkelrote Salze, über deren Konstitution die Anschauungen sehr gewechselt haben. Die ursprüngliche Formulierung der Trinitrobenzol-Alkalialkoholate von V. Meyer[1] als nitrierte Benzolalkalisalze $(NO_2)_3C_6H_2K$ hat nach Entdeckung der aci-Nitrokörper durch den Nachweis, daß die Salze aus Nitroparaffinen Sauerstoffsalze mit der Gruppe $NO \cdot OMe$ sind, der Formel von Hantzsch[2] weichen müssen, nach der auch hier das Metall am Sauerstoff der Nitrogruppe fixiert wird und das Alkali-Alkoholat von dieser Gruppe addiert werden würde. Diese Formel wurde jedoch mit Recht von Meisenheimer[3] in die Formel II verwandelt, wonach nur das Alkalimetall an der Nitrogruppe, das Methoxyl aber an das Parakohlenstoffatom des Benzolkerns angelagert wird, wie durch die Identität des Trinitroanisol-Kaliumäthylat mit dem Trinitrophenetol-Kaliummethylat durch Meisenheimer sichergestellt wurde.

I.



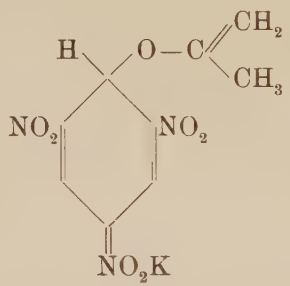
II.



[1] Berl. Ber. **29,** 848 (1896).
[2] Berl. Ber. **33,** 3141 (1900).
[3] Ann. Chem. **323,** 211 (1903).

Formel II läßt auch gegenüber Formel I den Grund für die intensive Färbung der Salze (und Säuren) erkennen. Durch die Anlagerung des Alkoholates wird der Benzolkern chinoid.

Analog den Alkoholaten addieren sich aber an Trinitrobenzol in alkalischer Lösung auch enolisierbare Ketone wie Acetessigester, Aceton und Acetophenon, während nicht enolisierbare Ketone wie Benzophenon keine Additionsprodukte bilden. Diese Alkali-Keton-Additionsprodukte sind auch optisch den Alkoholat-Additionsprodukten sehr ähnlich und deshalb analog zu formulieren, also auf die Enolformen der Ketone zu beziehen; so erhält zum Beispiel das Salz aus Aceton und Trinitrobenzol in alkalischer Lösung die Formel:



Dieses Salz erlangt eine spezielle Bedeutung dadurch, daß damit die Existenz des Aceton-Enolsalzes: $CH_3—COK = CH_2$ in alkalischer Lösung erwiesen ist, obgleich letzteres nach den Untersuchungen von Kurt H. Meyer[1] nur in äußerst geringer Konzentration vorhanden sein kann. Ferner kann man in diesen Salzen, was noch nicht bekannt war, das Alkalimetall durch Ammoniumionen ersetzen; so erhält man mit Ammoniak oder primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen, Ketonen und Trinitrobenzol analoge Salze, von denen die Trialkylammoniumsalze besonders gut charakterisiert sind.

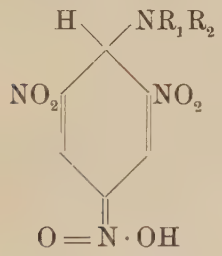
---

[1] Ann. Chem. **380**, 212 (1911).

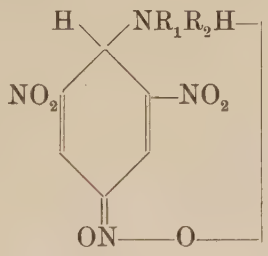
Auch bei Abwesenheit von Alkoholen und enolisierbaren Ketonen gibt bekanntlich Trinitrobenzol mit primären und sekundären Aminen intensiv rote Additionsprodukte, die zuerst von P. Hepp[1] beobachtet und sodann in größerer Zahl von Noelting und Sommerhoff[2] dargestellt worden sind. Auch diese Produkte sind von mir eingehend untersucht worden. Danach geben alle primären und sekundären aliphatischen Amine ähnlich dem Anilin und Naphtylamin mit Trinitrobenzol auch bei Abwesenheit von Alkohol ebenfalls sofort tiefrote Additionsprodukte, während Trialkylamine auch bei Anwesenheit von Alkohol nicht oder höchstens äußerst langsam reagieren.

Wahrscheinlich werden die primären und sekundären Amine NHR_1R_2 zuerst Additionsprodukte von der Formel (I) erzeugen, die sich dann in die stabileren Formen der inneren Ammonsalze (II) verwandeln.

I.



II.



Die Annahme, daß sich zuerst Additionsprodukte von der Formel (I) bilden, würde auch erklären, daß tertiäre aliphatische Amine sich nicht mit Trinitrobenzol vereinigen, weil ihnen das bewegliche H-Atom fehlt, welches primär eine Nitro-Gruppe in die Acinitro-Gruppe $=NOOH$ umwandelt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der Additions-

[1] Ann. Chem. **215**, 344 (1882).

[2] Eine genaue Zusammenstellung befindet sich in der Dissertation von E. Sommerhoff, Zürich, 1904; ferner J. Lond. Chem. Soc. **79**, 523 (1901).

produkte von primären und sekundären Aminen sprechen für ihre Auffassung als innere Salze, da sie von Alkoholen, Aceton und Chloroform, nicht aber von Äther und Kohlenwasserstoffen gelöst werden.

Gewisse tertiäre Amine, nämlich solche mit ungesättigten Resten, vereinigen sich allerdings auch mit Trinitrobenzol, wie bereits Noelting und Sommerhoff (l. c.) feststellten. Von diesen sind die farblosen Chinolin-Additionsprodukte und die roten Dialkylanilin-Additionsprodukte gut charakterisiert. Diese Produkte sind viel zersetzlicher als die eben besprochenen chinoiden Salze, deren zugehörige Säure sich auch vorübergehend in freiem Zustande nachweisen läßt. Sie stehen den chinoiden Salzen auch optisch ferner, wie durch die Absorptionskurven des roten Dimethylanilin-Derivates (bezw. der Lösung von Trinitrobenzol in Dimethylanilin) nachgewiesen werden konnte. Diese lockeren Additionsprodukte werden sich formell kaum anders als durch eine Nebenvalenzformel

$$C_6H_3(NO_2)_3 \cdots N(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$$

darstellen lassen, die gegenwärtig noch nicht weiter aufgelöst werden kann. Auch die farblosen und gelblichen Chinolin-Additionsprodukte werden analog konstituiert sein:

$$C_6H_3(NO_2)_3 \cdots NC_9H_7;$$

denn daß gewisse Chinolinderivate schwächer absorbieren, als die entsprechenden Benzolderivate, ist schon bisweilen beobachtet worden, so namentlich von P. Noelting beim Vergleich der Derivate des Trichinolylcarbinols mit denen des Triphenylcarbinols.

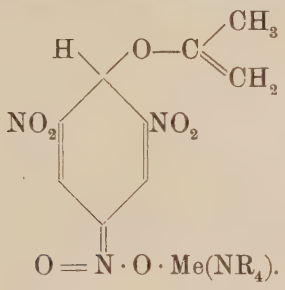
Die im Folgenden diskutierten Absorptionsspektren wurden mit einem großen Quarzspektrographen bei 15 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen. Als Lichtquelle diente der Eisenbogen, als Aufnahmematerial Kolorplatten von Westendorp und Wehner. Nur die Absorptionskurven der auch

im Gelb und im Orange absorbierenden Lösungen wurden mit einem Gitterspektrographen auf Spektralplatten von Wratten und Wainright aufgenommen bei einer Belichtungszeit von 70 Sekunden. Als Lichtquelle diente dann eine Nernstlampe. Als Abszissen der Absorptionskurve sind in den Tafeln die Schwingungszahlen (reziproke Wellenlängen in mm) der letzten erkennbaren Linie des Eisenspektrum, bezw. die letzte erkennbare Schwärzung aufgetragen, als Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken in mm, bezogen auf $\frac{n}{10000}$-Lösung.

Experimenteller Teil.

Da die rationelle Nomenklatur zu sehr schleppenden Namen führen würde, so sollen die betreffenden farbigen Säuren, deren Salze die direkten Additionsprodukte bilden, einfach durch die Namen ihrer Komponenten bezeichnet und als Säuren durch die Vorsilbe „aci“ charakterisiert werden.

1. Salze des Trinitrobenzol-aci-Acetons.



Trimethylaminsalz.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Trinitrobenzol in Aceton mit einem kleinen Überschuß von 33 %iger alkoholischer Trimethylaminlösung, so erhält man im Laufe einiger Stunden kompakte Kristallkrusten, deren Abscheidung man durch Zusatz von Äther vervollständigt. Durch nochmaliges Auflösen in Aceton und Fällen mit Äther werden kleine schwarzbraune Kristallnädelchen erhalten, die bei 122° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse:

0,1124 g Sbst.: 16,5 ccm N (16° 746 mm).
0,1124 g Sbst.: 16,4 ccm N (16° 746 mm).

$C_{12}H_{18}O_7N_4$: Ber. N 16,97. Gef.: N 17,02; 16,92.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, weniger leicht in Alkohol, Wasser und Chloroform mit weinroter Farbe, ist aber unlöslich in Äther und Ligroin. Die wässrige Lösung scheidet nach längerem Kochen mit Wasser, sowie beim Versetzen mit verdünnten Säuren quantitativ Trinitrobenzol ab. Doch entfärbt sich die rote angesäuerte Lösung erst langsam, ein Zeichen dafür, daß die dem Salz zugehörige Säure wenigstens vorübergehend existiert. Im Destillat der angesäuerten Lösung läßt sich Aceton durch die Jodoformreaktion und das Trimethylamin auf Zusatz von Natronlauge durch den Geruch nachweisen.

Quantitativ wurde das Trinitrobenzol durch Ausäthern der angesäuerten Lösung und Wägung des Rückstandes, das Trimethylamin durch Titration des aus der alkalisierten Mutterlauge erhaltenen Destillates mit vorgelegter $\frac{n}{10}$ HCl bestimmt.

Analyse:

0,4444 g Sbst.: 0,2850 g Trinitrobenzol. Ber.: 0,2865.

0,8880 g Sbst., aus welcher 0,1588 g Trimethylamin erhalten werden sollte, verbrauchten 26,4 ccm $\frac{n}{10}$ HCl, entsprechend 0,1564 g Trimethylamin.

Ber.: $C_6H_3(NO_2)_3$ 64,53. Gef.: $C_6H_3(NO_2)_3$ 64,13.
Ber.: $N(CH_3)_3$ 17,89. Gef.: $N(CH_3)_3$ 17,60.

Triäthylaminsalz.

Darstellung analog dem Trimethylamin-Produkt. Die kleinen schwarzbraunen Kristallnädelchen schmelzen bei 108° unter Zersetzung. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse:

0,1352 g Sbst.: 17,6 ccm N (16° 747 mm).

$C_{15}H_{18}O_7N_4$: Ber. N 15,06. Gef.: N 15,11.

Leicht löslich in Aceton, ferner in Alkohol, Wasser und Chloroform mit weinroter Farbe, unlöslich in Äther und Ligroin. Durch Säuren wird die Substanz in ihre Komponenten gespalten. Das Aceton wurde qualitativ im Destillat der angesäuerten Lösung durch die Jodoformreaktion, das Triäthylamin durch den Geruch auf Zusatz von Natronlauge nachgewiesen. Das Trinitrobenzol wurde quantitativ durch Versetzen der wässrigen Lösung mit Salzsäure in geringem Überschuß und Ausäthern derselben bestimmt, der Gehalt an Triäthylamin durch Titration mit $\frac{n}{10}$ HCl, ermittelt.

Analyse:

0,5204 g Sbst.: ergaben 0,2964 g Trinitrobenzol. Ber.: 0,2979.

0,4680 g Sbst., aus welcher 0,1271 g Triäthylamin erhalten werden sollten, verbrauchten 12,3 ccm $\frac{n}{10}$ HCl, entsprechend 0,1245 g Triäthylamin.

Ber.: $C_6H_3(NO_2)_3$ 57,23. Gef.: $C_6H_3(NO_2)_3$ 56,96.
Ber.: $N(C_2H_5)_3$ 27,11. Gef.: $N(C_2H_5)_3$ 26,60.

Kaliumsalz.

Feingepulvertes, über Phosphorpentoxyd getrocknetes Kaliumhydroxyd wurde in absolutem Aceton gelöst und zwar, weil es darin ziemlich schwer löslich ist, unter gelindem Erwärmen. Die fast farblose Lösung wurde von ev. noch vorhandenem festen Kaliumhydroxyd abfiltriert und mit einer konzentrierten Lösung von Trinitrobenzol in Aceton versetzt, wodurch momentan dunkelrote Färbung eintrat.

Nach mehrstündigem Stehen in geschlossenem Erlenmeyer-Kölbchen wurde durch Fällen mit Äther ein schwarzbraunes Pulver erhalten, das durch mehrmaliges Auflösen

in Aceton und Fällen mittels Äther gereinigt, aber nicht kristallinisch erhalten wurde. Zur Analyse wurde es über Chlorcalcium getrocknet.

Analyse:

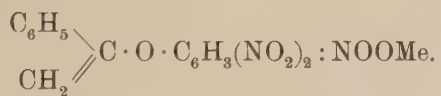
0,1544 g Sbst.: 17,6 ccm N (11° 748 mm).
0,5198 g Sbst.: 0,1434 g K_2SO_4.
0,5602 g Sbst.: 0,1558 g K_2SO_4.

$C_9H_8O_7N_3K$: Ber.: N 13,58. Gef.: N 13,55.
Ber.: K 12,64. Gef.: K 12,39; 12,49.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin. Durch Salzsäure werden Trinitrobenzol, aber auch andere Zersetzungsprodukte gebildet.

Auf gleiche Weise wurde auch das Natriumsalz erhalten; es wurde jedoch, da es leicht zersetzlich und nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, nicht näher untersucht.

2. Salze des Trinitrobenzol-aci-Acetophenons.



Von denselben wurde nur das Trimethylaminsalz rein dargestellt.

Leitet man in eine konzentrierte Lösung von Trinitrobenzol in Acetophenon Trimethylamin, oder fügt man zu einer konzentrierten Lösung von Trinitrobenzol in Acetophenon eine 33 %ige Lösung von Trimetylamin in absolutem Alkohol, so fällt aus der dunkelroten Lösung nach mehrstündigem Stehen — am besten unter Eiskühlung — ein schwarzes kristallinisches Pulver aus, das durch nochmaliges Auflösen in Acetophenon und Fällen mittels Äther gereinigt wurde. Smp. 111° unter Zersetzung. Das schwarze, schwach nach Acetophenon riechende Pulver löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Chloroform

und Wasser mit weinroter Farbe, ist jedoch unlöslich in Äther und Ligroin.

Analyse:

0,1240 g Sbst.: 16,5 ccm N (20° 751 mm).

0,5214 g Sbst., aus welcher 0,0926 g Trimethylamin erhalten werden sollten, ergaben nach der oben beschriebenen Methode 0,0903 g Trimethylamin.

$C_{17}H_{20}O_7N_4$: Ber.: N 14,29. Gef.: N 15,34.
Ber.: $N(CH_3)_3$ 17,76. Gef.: $N(CH_3)_3$ 17,32.

3. Salze des Trinitrobenzol-aci-Acetessigesters.

Kaliumsalz.

Trinitrobenzol-Kaliumacetessigester entsteht durch Zufügen der berechneten Menge von Kaliumacetessigester zu einer konzentrierten Lösung von Trinitrobenzol in Acetessigester. Man läßt die anfangs dunkelrotbraune, allmählich jedoch tief violett werdende Flüssigkeit zweckmäßig unter 0° etwa zwei Stunden stehen und vervollständigt dann die Abscheidung des mikrokristallinischen Reaktionsproduktes durch Zusatz von Äther.

Analyse:

0,1320 g Sbst.: 12,9 ccm (22° 752 mm).
0,4560 g Sbst.: 0,1057 g K_2SO_4.
0,4822 g Sbst.: 0,1089 g K_2SO_4.

$C_{12}H_{12}O_9N_3K$: Ber.: N 11,02. Gef.: N 11,19.
Ber.: K 10,26. Gef.: K 10,41; 10,15.

Das dunkelviolette Pulver ist leicht mit weinroter Farbe in Aceton löslich, weniger leicht in Wasser und Alkohol mit dunkelrotbrauner Farbe. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. Smp. ca. 109° unter Zersetzung.

Durch verdünnte Säuren wird Trinitrobenzol zum größten Teil regeneriert. Im Destillat der mit der berechneten Salzsäuremenge versetzten Lösung kann der Acetessigester mittels Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden. Das Salz verascht unter Aufpuffen.

Eigentümlich verhält sich das Salz gegen Alkohol. Es wird von Alkohol mit dunkelbraunroter Farbe aufgenommen und durch Äther als ziegelrotes Pulver wieder gefällt. Ob hier eine partielle Verseifung oder Chromoisomerie vorliegt, bleibt unentschieden.

Trimethylaminsalz.

Eine konzentrierte Lösung von Trinitrobenzol in Acetessigester wurde mit einer 33 %igen Lösung von Trimethylamin in absolutem Alkohol in geringem Überschuß versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich aus der violetten Lösung orangefarbene Kristallnädelchen ab, die vom Acetessigester durch Fällen mit Äther befreit wurden. Ausbeute fast quantitativ. Smp. 157° unter Zersetzung.

Analyse:

0,1310 g Sbst.: 0,2166 g CO_2, 0,0651 H_2O.
0,1324 g Sbst.: 16,5 ccm N (24° 751 mm).

$C_{15}H_{22}O_9N_4$: Ber.: C 44,73. Gef.: 45,09.
Ber.: H 5,47. Gef.: 5,52.
Ber.: N 13,93. Gef.: 14.15.

Die schwach nach Trimethylamin riechenden kleinen Prismen lösen sich leicht orangefarben in Acetessigester, Aceton, Alkohol, Wasser und Chloroform auf, sind jedoch unlöslich in Äther und Ligroin. Auf Zusatz von Natronlauge Geruch nach Trimethylamin, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zur wässrigen Lösung Abscheidung von Trinitrobenzol. Im Destillat ist Acetessigester durch die Eisenchloridreaktion nachzuweisen.

Analyse:

0,3364 g Sbst. verbrauchten nach der Destillation mit Natronlauge 8,5 ccm $\frac{n}{10}$ HCl, entsprechend 0,0502 g $N(CH_3)_3$ statt 0,04941 g.

Ber.: $N(HC_3)_3$ 14,69. Gef.: $N(CH_3)_3$ 14,92.

Tripropylaminsalz.

Wurde analog dem Trimethylaminsalz erhalten. Die orangefarbenen Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 133°, Ausbeute fast qantitativ.

Analyse:

0,1642 g Sbst.: 16,6 ccm N (21° 750 mm).

$C_{21}H_{34}O_9N_4$: Ber.: N 11,52. Gef.: N 11,60.

Verhalten der Salze gegen Bromlösung.

Veranlaßt wurden diese Versuche durch die Erwartung, in den Aceton-Additionsprodukten die Enolform des Acetons durch Titration mit Brom nach Kurt Meyer[1] qantitativ zu bestimmen. Dies ist jedoch nicht möglich, weil alle diese Salze unter den Reaktionsbedingungen äußerst schnell in ihre Komponenten gespalten werden, sodaß das aci-Aceton sich zu echtem Aceton zurückisomerisiert, ehe es durch das Brom angegriffen werden kann. Dafür hat sich aber ein anderes und zwar recht merkwürdiges Resultat ergeben. Alle diese Salze verbrauchen in alkoholischer Lösung — auch bei Anwesenheit von Natriumacetat, das zur Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs dienen sollte — nicht 2 Atome, sondern fast genau 1 Atom Brom. Diese Eigentümlichkeit steht damit im Zusammenhang, daß, wie im Anschluß hieran gefunden wurde, merkwürdigerweise auch Natrium- oder Kaliumalkoholat ebenfalls nur 1 Atom

[1] Ann. Chem. **380**, 212 (1911).

Brom verbraucht. Diese Reaktion verläuft daher nicht im Sinne der Gleichung:

$$CH_3ONa + Br_2 \longrightarrow CH_3OBr + NaBr,$$

sondern vielleicht unter Bildung von Alkylhyperoxyd folgendermaßen:

$$2\,CH_3ONa + Br_2 \longrightarrow 2\,NaBr + CH_3O \cdot OCH_3;$$

doch wurde dies, weil außer dem Rahmen der Arbeit liegend, nicht weiter untersucht.

Im Folgenden werden die experimentellen Belege für die eben behandelte Tatsache gegeben.

Man versetzt die metylalkoholische Lösung des zu untersuchenden Salzes mit Natriumacetat und Jodkalium in konzentrierter wässriger Lösung, fügt metylalkoholische Bromlösung im Überschuß zu und titriert den Überschuß des Broms mit Thiosulfat zurück, bis sich Schwefelkohlenstoff nicht mehr färbt. Bei der Berechnung ist der Wirkungswert von Natriumacetat gegenüber Brom in Abzug gebracht.

Analyse:

1. Trinitrobenzol-Kaliummethylat in Methylalkohol.

a) mit Natriumacetat:

0,4906 g Sbst. in Methylalkohol + 0,5 g Natriumacetat verbrauchten:

17,3 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1383 g Brom.

0,2000 g Sbst. in Methylalkohol + 0,5 g Natriumacetat verbrauchten:

6,93 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0554 g Brom.

b) ohne Natriumacetat:

0,2000 g Sbst. in Methylalkohol gelöst verbrauchten:
7,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0575 g Brom.

0,2000 g Sbst. in Methylalkohol gelöst verbrauchten: 7,12 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0569 g Brom.

Ber.: für 1 Atom Br 28,11. Gef.: a) 28,19; 27,69. b) 28,87; 28,45.

2. Trimethylaminsalz des aci-Aceton-Trinitrobenzols.

a) in wäßriger Lösung mit Bromwasser + 0,5 g Natriumacetat.

0,2000 g Sbst. verbrauchten 6,04 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0482 g Brom.

b) in methylalkoholischer Lösung + methylalkoholischer Bromlösung + 0,5 g Natriumacetat.

0,2000 g Sbst. verbrauchten 6,12 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0489 g Brom.

0,2000 g Sbst. verbrauchten 6,14 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0491 g Brom.

Ber.: für 1 Atom Br 24,19. Gef.: a) 24,10 a) 24,46; 24,57.

3. Kaliummethylat in Methylalkohol mit methylalkoholischer Bromlösung titriert

0,1052 g Sbst. verbrauchten 14,82 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1184 g Brom.

0,1052 g Sbst. verbrauchten 14,70 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1175 g Brom.

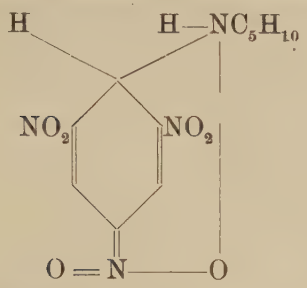
0,1092 g Sbst. verbrauchten 15,65 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,1251 g Brom.

Ber.: für 1 Atom Br 113,98. Gef.: Br 112,55; 111,69; 114,56.

4. Einwirkung sekundärer aliphatischer Amine auf Trinitrobenzol.

Im Gegensatz zu den tertiären aliphatischen Aminen reagieren sekundäre aliphatische Amine mit Trinitrobenzol momentan unter blutroter Färbung. Die meist pulverigen festen Additionsprodukte regenerieren auf Zusatz von Säuren Trinitrobenzol. Am besten charakterisiert ist das

Trinitrobenzol-Piperidin.



Es wird dargestellt durch Hinzufügen von etwas überschüssigem Piperidin zu Trinitrobenzol. Das blutrote harzige Reaktionsprodukt wurde durch Behandeln mit Petroläther und Trocknen über Phosphorpentoxyd in ein schwarzbraunes Pulver verwandelt, das mit rotbrauner Farbe in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird Trinitrobenzol zum größten Teil regeneriert.

Analyse:

0,2016 g Sbst. 32,1 ccm N (20° 766 mm).

$C_{11}H_{14}O_6N_4$: Ber. N: 18,78. Gef. N: 18,70.

Trinitrobenzol-Dipropylamin

wurde analog dem Trinitrobenzol-Piperidin erhalten und gereinigt. Das blutrote Additionsprodukt ist in Alkohol und Chloroform löslich, unlöslich jedoch in Äther, Ligroin und Petroläther. Auf Zusatz von Salzsäure wird Trinitrobenzol zum Teil regeneriert.

Analyse:

0,1820 g Sbst.: 27,9 ccm N (21° 765 mm).

Ber. N: 17,84. Gef. N: 19,92.

Nach dieser Analyse erhält das Produkt noch etwas freies Dipropylamin.

5. Einwirkung tertiärer Amine auf Trinitrobenzol.

Wie schon erwähnt, geben Trialkylamine und Trinitrobenzol an sich keine Farbe, also keine Additionsprodukte. Bei längerem Stehen — auch im Exsikkator — tritt aber eine schwache Rötung auf, die allmählich zunimmt. Auch eine alkoholische Lösung von Trinitrobenzol wurde, aber erst nach längerem Stehen, allmählich rot. Beim Abdunsten des Alkohols blieb jedoch nur schwach angefärbtes Trinitrobenzol zurück. Diese Rötung wird also nur durch Spuren eines vielleicht durch Anziehung von Wasser entstandenen Fremdkörpers, nicht durch ein direktes Additionsprodukt hervorgerufen.

Das bekannte Trinitrobenzol-Chinolin

$$(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NO_2 \cdots NC_9H_7$$

vom Smp. 84° stellt man am einfachsten dar, wenn man das Trinitrobenzol in überschüssigem Chinolin löst, einige Zeit erwärmt und die Kristalle nach dem Erkalten absaugt. Ich habe noch festgestellt, daß auch Isochinolin und o-Oxychinolin analoge Additionsprodukte geben, von denen letzteres ausgesprochen gelb gefärbt ist.

Trinitrobenzol-Dimethylanilin erhält man nach P. Hepp[1] durch Hinzufügen von Dimethylanilin zu einer konzentrierten warmen alkoholischen Lösung von Trinitrobenzol. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei dunkelviolett glänzender Nadeln vom Smp. 106°—108°.

6. Trinitrobenzol-Hydrazin.

Eine konzentrierte alkoholische Trinitrobenzollösung wird mit einem geringen Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt. Das Additionsprodukt scheidet sich sofort in Form von dunkelroten, mikrokristallinischen Nädelchen ab. Es ist an der Luft sehr unbeständig und wird durch Säuren

[1] l. c. Seite 13.

und Wasser in seine Komponenten gespalten. Beim Aufbewahren geht es unter Aufblähen in eine schmierige Masse über.

Der N-Gehalt spricht für die Formel $[C_6H_3(NO_2)_3]_2N_2H_4$.

Analyse:

0,1300 g Sbst.: 27,4 ccm N (16° 751 mm)

Ber.: N 24,45; Gef.: N 24,64.

Es wurde ferner dargestellt Trinitrobenzol-p-Amido-Benzophenon, das in goldgelben Nädelchen kristallisiert, jedoch nicht näher untersucht wurde.

Benzophenon geht mit Trinitrobenzol keine Verbindung ein.

7. Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrobenzol und Trinitrotoluol.

Ammoniak reagiert in alkoholischer Lösung mit Trinitrobenzol oder Trinitrotoluol wie alle Amine unter gleichen Bedingungen: in der sofort sich rot färbenden Lösung ist das dem Trinitrobenzol-Kaliumäthylat entsprechende Ammonsalz enthalten, da beide Lösungen optisch so gut wie identisch sind. Allerdings läßt sich das Ammoniumsalz im festen Zustand nicht isolieren. Ganz anders aber als primäre und sekundäre Amine und zwar viel komplizierter wirkt Ammoniak auf Trinitrobenzol resp. Trinitrotoluol beim Ausschluß dissoziierender Medien.

Leitet man in eine absolut ätherische Lösung von Trinitrobenzol oder Trinitrotoluol über Natronkalk getrocknetes Ammoniak, so färbt sich die Lösung allmählich blutrot und scheidet unter Dunkelwerden ein tief braunrotes, amorphes Pulver ab, das auch trocken anhaltend stark nach Ammoniak riecht. Es wurde mit Äther ausgewaschen und nach kurzem Trocknen mit Ton über Phosphorpentoxyd gebracht. Alle Bemühungen, das Anlagerungsprodukt aus irgend einem Lösungsmittel kristalisiert zu erhalten, blieben erfolglos. Gleicherweise war nie ein ge-

wichtskonstantes Präparat zu erhalten, da es beständig Ammoniak verliert.

Frisch bereitet löst es sich leicht in Wasser mit intensiv rotbrauner Farbe auf, etwas schwerer in Alkohol.

Die wässrige Lösung scheidet bei längerem Stehen seidenglänzende Fäden ab, trübt sich beim Kochen und gelatiniert dann beim Erkalten. Auf Zusatz von Säuren zur wässrigen Lösung entweicht salpetrige Säure, während sich rotbraune Flocken abscheiden. Trinitrotoluol-Ammoniak, das einer näheren Untersuchung unterworfen wurde, schmilzt sehr unscharf gegen 70°. Bei starkem Erhitzen verpufft es. Analysirt wurde die Substanz in lufttrockenem Zustande, nachdem wiederholte Wägungen fast keinen Gewichtsunterschied mehr ergaben.

Analyse:

0,1306 g Sbst.: 27,9 ccm N (16° 749 mm).
0,1356 g Sbst.: 28,5 ccm N (17° 750 mm).

Die gefundenen Werte deuten auf eine Anlagerung von 3 Molekülen Ammoniak an 2 Moleküle Trinitrotoluol.

Für $2C_6H_2(NO_2)_3CH_3 \cdot 3NH_3$: Ber. N 24,89.
Gef. N 24,86; 24,52.

Dafür spricht auch das Resultat des Versuchs über die Anlagerung von trockenem Ammoniak an festes Trinitrobenzol:

In ein mit Glaswolle gefülltes, tariertes U-Rohr wurde 0,6878 g fein gepulvertes, über Natronkalk getrocknetes Trinitrobenzol gebracht und ein getrockneter Ammoniak-Strom solange darüber geleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr zu konstatieren war. Das erhaltene Produkt zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus ätherischer Lösung gewonnene.

Analyse:

$2C_6H_3(NO_2)_3 \cdot 3NH_3$: Ber.: NH_3 11,97. Gef.: NH_3 11,11.

Trinitrotoluol-Ammoniak aus siedendem Alkohol.

Das frisch dargestellte Additionsprodukt wurde in siedendem Alkohol gelöst, von dem es unter lebhaften Entweichen von Ammoniak aufgenommen wurde. Durch längeres Kochen fiel allmählich ein rotbraunes Pulver aus, dessen Abscheidung durch Zusatz von Äther begünstigt wurde. Die Stickstoffbestimmung des erhaltenen Produktes ergab Werte, die sich dem Ammoniakgehalt von einem Molekül, für ein Molekul Trinitrotoluol berechnet, nähern. Das auf diese Weise erhaltene rotbraune Pulver löste sich jetzt nur äußerst schwer in Alkohol und Wasser.

Analyse:

0,1416 g Sbst.: 26,7 ccm N (17° 759 mm)
0,1394 g Sbst.: 26,9 ccm N (17° 755 mm)
0,1430 g Sbst.: 27,3 ccm N (16° 751 mm).

$C_6H_2(NO_2)_3CH_3 \cdot NH_3$: Ber.: N 22,97.
Gef.: N 22,19; 22,56; 22,28.

Schwarzes Zersetzungsprodukt des Trinitrotoluol-Ammoniaks.

Das ursprüngliche Produkt löst sich beim Erwärmen mit Eisessig unter Entwicklung von salpetriger Säure. Erhitzt man diese Lösung bis zur Vollendung dieser Reaktion, so fällt ein schwarzes, sammetähnliches Pulver aus, das sich in indifferenten Medien nicht löst und auch sonst nicht kristallinisch erhalten werden konnte. In Natronlauge und konzentriertem Ammoniak löst es sich mit dunkelbrauner Farbe und entwickelt beim Kochen mit ersterer Ammoniak. Auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich aus der Lösung in Natronlauge vor und nach dem Kochen schwarzbraune Flocken ab, die ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. In der Lösung mit Natronlauge konnte nach Verjagen des Ammoniaks mit Dewardascher Legierung noch das Vorhandensein von Nitrogruppen nach-

gewiesen werden. Wegen dieser unerquicklichen Eigenschaften mußte das direkt ausgeschiedene über Natronkalk gewichtskonstante schwarze Pulver analysiert werden.

Analyse:

0,1736 g Sbst.: 0,3232 g CO_2; 0,0561 g H_2O = 50,81 % C und 3,23 % H.
0,1824 g Sbst.: 0,3399 g CO_2; 0,0529 g H_2O = 50,82 % C und 3,22 % H.
0,1860 g Sbst.: 0,3451 g CO_2; 0,0439 g H_2O = 50,58 % C und 2,62 % H.
0,2000 g Sbst.: 0,3665 g CO_2; 0,0544 g H_2O = 49,98 % C und 3,02 % H.
0,1366 g Sbst.: 22,9 ccm N (14° 753 mm) = 19,75 % N.
0,1320 g Sbst.: 22,0 ccm N (13° 751 mm) = 19,65 % N.
0,1446 g Sbst.: 25,0 ccm N (13° 750 mm) = 19,92 % N.

Aus diesen im allgemeinen gut stimmenden Zahlen ergibt sich im Mittel:

C = 50,55 % H = 3,02 % N = 19,77 %.

Dieser Zusammensetzung kommen folgende Formeln am nächsten:

$C_{14}H_9O_6N_5$:	Ber.: C 48,96	H 2,62	N 20,41	O 28,01.
$C_{14}H_7O_6N_5$:	Ber.: C 49,25	H 2,05	N 20,54	O 28,16.
$C_{21}H_{17}O_8N_7$:	Ber.: C 50,89	H 3,46	N 19,70	O 25,95.
$C_{21}H_{15}O_8N_7$:	Ber.: C 51,12	H 3,05	N 19,89	O 25,94.

Eine bestimmte Formel kann nach obigen Resultaten für das schwarze Pulver aber nicht aufgestellt werden; vielleicht ist die Formel $C_{14}H_7N_5O_6$ anzunehmen; denn obgleich sie mit den Analysenresultaten weniger gut stimmt als die Formeln $C_{21}H_{17}O_8N_7$ oder $C_{21}H_{15}O_8N_7$, ist sie doch am einfachsten aus den Komponenten Trinitrotoluol und Ammoniak nach folgender Gleichung abzuleiten:

$$2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + NH_3 - 2HNO_2 - 2H_2O = C_{14}H_7O_6N_5.$$

wonach also das primäre Ammoniakadditionsprodukt beim Erhitzen mit Eisessig unter Verlust von salpetriger Säure und Wasser in das sekundäre schwarze Pulver übergehen würde.

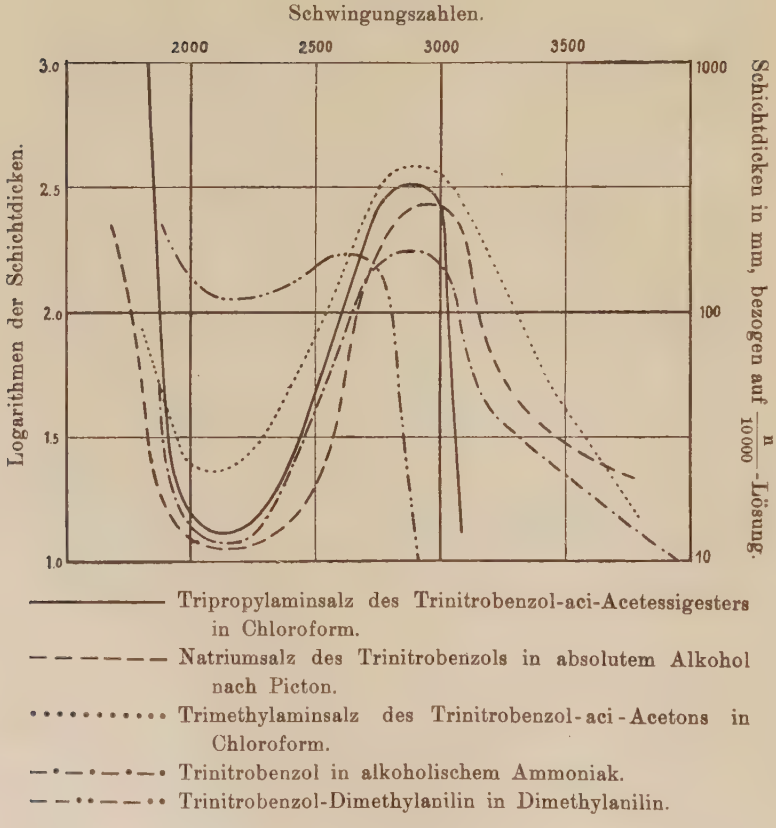
In der Hoffnung, einige Aufklärung über die Natur dieser wenig definierten Anlagerungsprodukte zu erhalten, behandelte ich das Pulver vorsichtig mit konzentrierter Salpetersäure; man hat anfangs für Kühlung zu sorgen, da sonst das rotbraune Pulver leicht unter Entflammen verpufft. Die rotbraune salpetrige Lösung wurde längere Zeit auf dem Dampfbade erhitzt. Auf Zusatz von Wasser schieden sich braune Flocken aus, die jedoch nicht in einen analysenreinen Zustand übergeführt werden konnten.

Von gleichem negativen Erfolg war auch das Verhalten bei der Kalischmelze; das Pulver wurde vorsichtig unter fleißigem Rühren in geschmolzenes Kali eingetragen und bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze, von Wasser mit schwarzbrauner Farbe aufgenommen, ergab auf Zusatz von Salzsäure schwarzbraune Flocken, die jedoch durch kein Lösungsmittel in kristallinische Form übergeführt werden konnten.

Nach alledem führt die Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrobenzol und Trinitrotoluol zu sehr komplizierten, schlecht definierbaren Produkten. Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution derselben sind daher abgebrochen worden.

Optische Untersuchung.

Tafel I.



——— Tripropylaminsalz des Trinitrobenzol-aci-Acetessigesters in Chloroform.

– – – – – – Natriumsalz des Trinitrobenzols in absolutem Alkohol nach Picton.

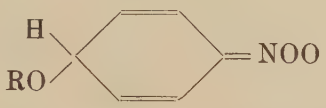
• • • • • • • • • • • Trimethylaminsalz des Trinitrobenzol-aci-Acetons in Chloroform.

—•—•—•— Trinitrobenzol in alkoholischem Ammoniak.

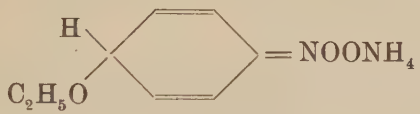
— – ••— – •• Trinitrobenzol-Dimethylanilin in Dimethylanilin.

Obige Tafel zeigt zunächst die große Ähnlichkeit aller farbigen Salze aus Trinitrobenzol. Die für ihre Absorptions-

kurven charakteristischen Maxima und Minima sind nahezu identisch. Für alle Salze liegen die Maxima bei den Schwingungszahlen von ca. 2100, die Minima bei ca. 3000. Das bedeutet natürlich, daß sie sämtlich analoge Konstitution besitzen, also den Chromophor

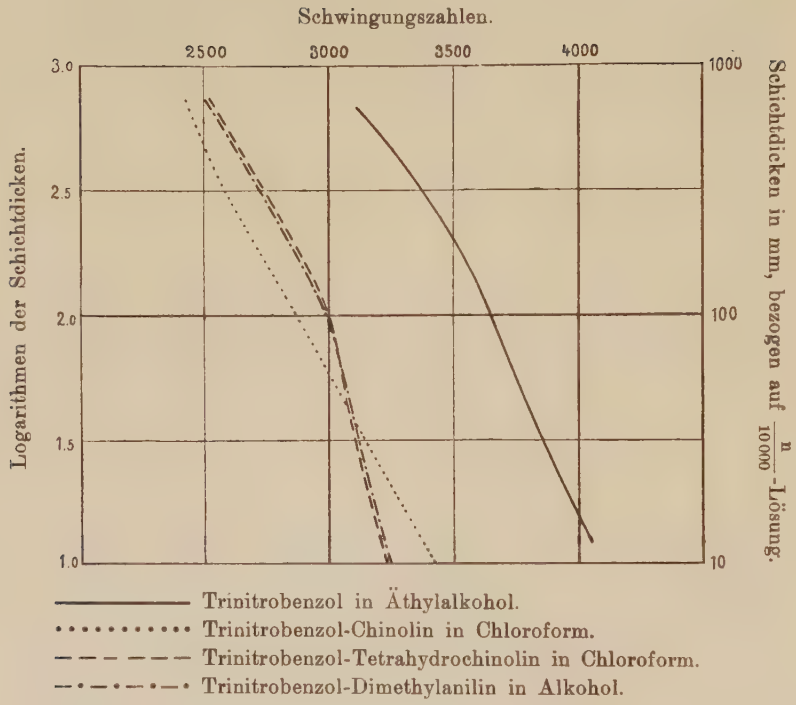


enthalten. Man sieht daraus, daß auch die Lösung von Trinitrobenzol in alkoholischem Ammoniak das entsprechende Ammonsalz



enthält. Abweichend ist aber auch optisch, wie zu erwarten, von den echten Salzen das ebenfalls rote Dimethylanilin-Additionsprodukt, dessen Kurvenmaximum viel weniger tief liegt, dessen Absorption also viel weniger stark ist. Daß dessen Kurve bei ca 2700 Schwingungszahlen plötzlich abfällt, ist durch die hier beginnende Eigenabsorption des als Lösungsmittel dienenden Dimethylanilins bedingt, das wegen der Zersetzlichkeit der Substanz in anderen Medien verwendet werden mußte. Daß diese Additionsprodukte ebenso wie die übrigen ungesättigen tertiären Amine in indifferenten Medien größtenteils in ihre Komponenten gespalten sind, kommt auch optisch durch die auf der umstehenden Tafel II enthaltenen wenig charakteristischen Kurven zum Ausdruck, die nur als Verschiebungen der Kurve des kontinuierlich absorbierenden Trinitrobenzols erscheinen.

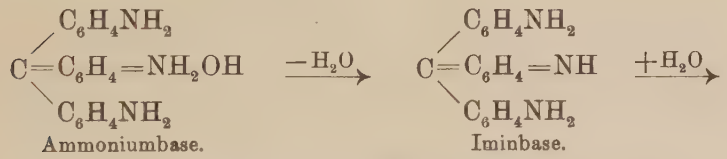
Tafel II.


Schwingungszahlen.
2500
3000
3500
4000
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
1000
100
10
Logarithmen der Schichtdicken.
Schichtdicken in mm, bezogen auf n/10000-Lösung.
Trinitrobenzol in Äthylalkohol.
Trinitrobenzol-Chinolin in Chloroform.
Trinitrobenzol-Tetrahydrochinolin in Chloroform.
Trinitrobenzol-Dimethylanilin in Alkohol.

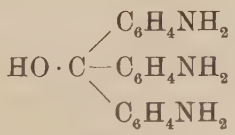
II. Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbstoffe und deren Iminbasen.

1. Über die Iminbase aus „Pseudo"-Neufuchsin.

Bekanntlich entstehen aus Fuchsinfarbstoffsalzen durch Alkalien außer den isomeren farblosen Pseudobasen, den Triphenylcarbinolen, bisweilen auch farbige, ätherlösliche, wenig scharf definierte Produkte, die nach Hantzsch und Homolka[1] als Iminbasen aufzufassen sind, also durch Anhydrisieren der Farbstoffammoniumbasen entstehen und schließlich durch Wasseraufnahme auch in die Carbinolbasen übergehen. Diese Vorgänge sind z. B. beim Fuchsin folgendermaßen darzustellen:



Ammoniumbase. Iminbase.



Carbinol.

Die Fuchsin-Iminbase hat aber, ebenso wie alle übrigen Verwandte, nicht in reinem Zustand hergestellt werden können, da sie durch Hydratisieren sehr leicht in die Carbinolbase übergeht.

---

[1] Berl. Ber. **33**, 760 (1900); **37**, 3434 (1904).

Es ist mir nun gelungen, aus einem „Neufuchsin Extra B“, einem Präparat der Höchster Farbwerke, unter den unten folgenden Bedingungen eine sehr gut definierte, kristallinische und analytisch reine Iminbase darzustellen und ihr Verhalten chemisch durch quantitative Rückverwandlung in Neufuchsin, sowie auch optisch genau zu charakterisieren — nur waren diese Versuche, die unzählige Male mit diesem Präparate gelungen waren, nach Verbrauch desselben leider trotz aller Bemühungen mit keinem anderen nachbezogenen Neufuchsin und auch mit keinem anderen verwandten, technisch dargestellten Homologen des Fuchsins zu reproduzieren.

Da nun gerade reinstes Neufuchsin unter denselben Bedingungen keine gut definierte Iminbase lieferte und da sich aus deren Benzollösung z. B. durch Fällen mit Ligroin immer nur eine amorphe Mischung von Imin- und Carbinolbase (gemäß den Beobachtungen von G. A. Gabriel[1] und E. Fischer und Jennings[2] (siehe Anmerkung) erhalten ließ, so kann das zuerst angewandte Neufuchsin kein solches gewesen sein; die gut kristallisierte Iminbase muß also entweder ein Isomeres oder ein nahestehendes Homologes der Neufuchsin-Iminbase gewesen sein. Ihre Konstitution konnte leider nicht ermittelt werden, da, wie oben erwähnt,

[1] Baccalaureats-These „On the Colored Bases of Rosanilin and Pararosanilin. Polytechnic Institute Worcester U.S.A. (Juni 1899.)

[2] Berl. Ber. **36**, 4022 (1903).

Anmerkung: Daß diese Fällnng etwa zur Hälfte aus Carbinolbase und aus Iminbase bestand, ergab sich analytisch folgendermaßen:

0,2462 g Sbst. des rotbraunen über Natronkalk getrockneten Pulvers wurde in etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft und im Luftbad bei 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei wurde eine Gewichtszunahme von 0,02253 g festgestellt, entsprechend 9,15 %. Diese Gewichtszunahme würde also für ein Gemisch fast gleicher Teile Imin- und Carbinolbase sprechen.

Gewichtszunahme: Berechnet für Iminbase 11,08. Gefunden: 9,15.
„ „ Carbinolbase 5,33.

keines der später bezogenen Handelspräparate von Neufuchsin das charakteristische des zuerst untersuchten Farbstoffs zeigte. Die Identitätsbestimmung dieses letzteren auf synthetischem Wege zu versuchen, wäre wegen der großen Zahl der möglichen Isomeren und Homologen des Neufuchsins sehr mühsam und zeitraubend gewesen.

Bei der folgenden experimentellen Beschreibung werde der die kristallinische Iminbase liefernde Fuchsin-Farbstoff von unbekannter Konstitution als Pseudo-Neufuchsin bezeichnet und ihm die entsprechende empirische Formel des Neufuchsins zugeteilt, obgleich die wahre Formel natürlich auch ein Methyl mehr oder weniger enthalten könnte.

Experimenteller Teil.

Pseudo-Neufuchsin-Imin-Trihydrat.

$$C(C_6H_3CH_3NH_2)_2=C_6H_3CH_3=NH\cdot 3H_2O$$

1 g Pseudo-Neufuchsin extra B wurde in einem Liter Wasser gelöst, auf 70° erhitzt und mit 50 ccm Normal-Natronlauge versetzt. Von dem sofort entstehenden rotbraunen flockigen Niederschlag wurde abfiltriert und das anfangs rötliche, jedoch bald in Gelb übergehende Filtrat rasch abgekühlt. Nach mehreren Stunden hatten sich gelbglänzende Kristalle abgeschieden. Ihre Ausbeute betrug durchschnittlich ca. 0,35 g = 35 %, das Gewicht der rotbraunen Flocken ca. 0,4 g.

Die gelben Kristalle schmolzen bei 105—110° unter Aufblähen infolge Entweichen von Wasser unter Bildung einer dunkelroten amorphen Masse, die sich in Wasser kaum, aber in verdünnter Salzsäure leicht löste. Ganz ähnliche dunkelrote amorphe Produkte haben auch

L. Jennings[1], sowie A. von Baeyer und Hilliger[2] bei den Schmelzpunktbestimmungen der Anhydride des Rosanilins und des Pararosanilins beobachtet.

Da der Schmelzpunkt des Carbinols aus Pseudo-Neufuchsin bei 186° liegt und die gelben Kristalle beim Versuch der Umkristallisation in Alkohol quantitativ in dieses Carbinol übergehen, so lag in der gelben Substanz eine von der Carbinolbase verschiedene Verbindung vor, und zwar, wie drei quantitativ durchgeführte Versuche ergaben, ein Trihydrat der Iminbase des Pseudo-Neufuchsins.

Die lufttrockene Substanz verlor nach mehreren Tagen über Phosphorpentoxyd und Natronkalk im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz $2^1/_2$ Moleküle Wasser, berechnet für ein Molekül Iminbase, wie drei Kontrollversuche ergaben.

Analyse:

Ber.: H_2O 12,03.

$C_{22}H_{23}N_3 \cdot 2^1/_2 H_2O$: Gef.: 12,48; 12,25; 12,58.

Hierdurch waren die gelben Kristalle bereits dunkelrot geworden; sie verloren alsdann im Thermostaten bei 120° bis zur Gewichtskonstanz noch $^1/_2$ Molekül Wasser, ergaben demnach einen Gesamtverlust von 3 Molekülen Wasser für 1 Molekül Iminbase:

0,2020 g Sbst.: 22,10 ccm N (23° 760 mm).

$C_{22}H_{23}N_3$: Ber.: N 12,78. Gef.: N 12,61.

Analyse:

Ber.: H_2O 14,09.

$C_{22}H_{23}N_3 \cdot 3H_2O$: Gef.: H_2O 14,26; 14,32; 14,24.

Die so dargestellte Iminbase des Pseudo-Neufuchsins bildet eine dunkelrote, in Wasser unlösliche, amorphe Masse. In

[1] loc. cit, S. 38.

[2] Berl. Ber. 37, 2848 (1904).

reinem Aceton ist sie mit roter Farbe leicht, in Methylalkohol etwas schwieriger, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber fast gar nicht löslich, was auf eine Polymerisation hindeutet. Aus der Lösung in Aceton wird die Base von reinem Äther teilweise wieder, aber ebenfalls amorph, gefällt. Alle Versuche, sie kristallinisch zu erhalten, sind fehlgeschlagen.

Pseudo-Neufuchsin ließ sich aus der Iminbase qantitativ regenerieren, wie folgender Versuch zeigt:

0,2310 g Iminbase wurde in etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad eingedampft und im Luftbad bei 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hierbei lieferte sie 0,2542 g eines Farbstoffes mit allen Eigenschaften des ursprünglichen Pseudo-Neufuchsins.

Analyse:

Für $C_{22}H_{24}N_3Cl$: Ber.: 110,90. Gef.: 110,04.

Auch aus dem Trihydrat der Iminbase wurde das Pseudo-Neufuchsin nach der oben angegebenen Methode quantitativ zurückgewonnen.

Analyse:

0,2400 g Trihydrat ergaben 0,2278 g Pseudo-Neufuchsin.

Für $C_{22}H_{24}N_3Cl$: Ber.: 95,27. Gef.: 94,92.

Aus diesem regenerierten Pseudo-Neufuchsin konnte natürlich auch wieder das Imintrihydrat erhalten werden.

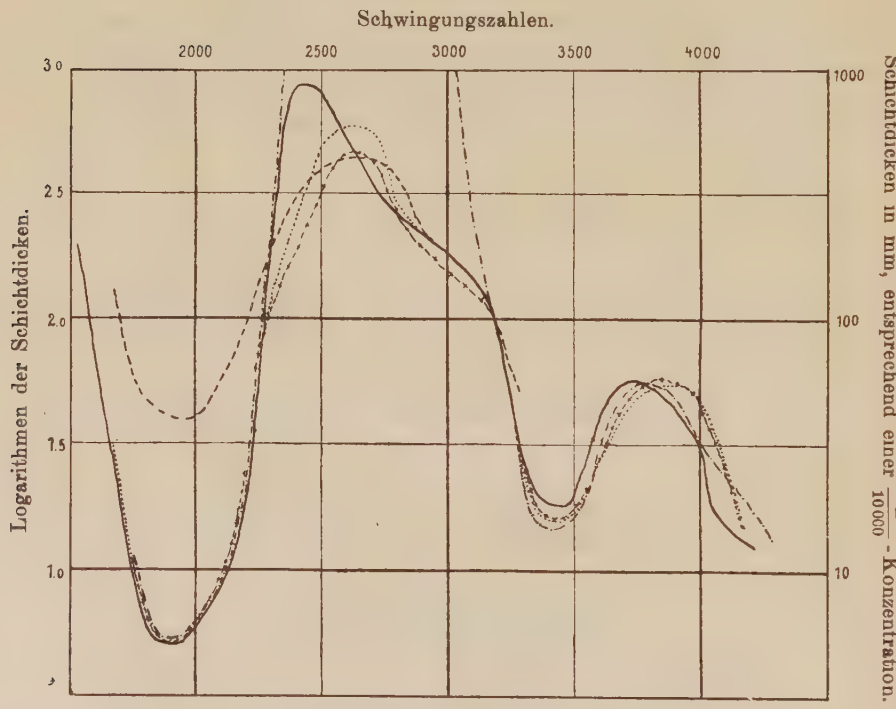
Optische Untersuchungen.

Das wasserfreie rote Imin und das gelbe Trihydrat gaben Lösungen von gleicher Farbe; beide lösen sich in Äthyl- und Methylalkohol rot, in Benzol und Chloroform gelblich, nicht in Äther.

Iminbase und Trihydrat werden danach wohl in allen Medien identisch sein; und zwar in den gelben Benzol- und

Chloroformlösungen als wahre Iminbase. Über die in der roten Lösung vorhandene Substanz läßt sich nach den Resultaten der Absorptionsmethode nur soviel sagen, daß sie nicht die Pseudo-Neufuchsin-Ammoniumbasen oder ihre Alkoholate enthalten, da sie trotz derselben roten Farbe, wie Tafel III zeigt, doch mit dem Pseudo-Neufuchsinsalz bezw. dessen Jonen optisch nicht identisch, sondern nur recht ähnlich ist. Während die Iminbase in nicht dissoziierenden

Tafel III.

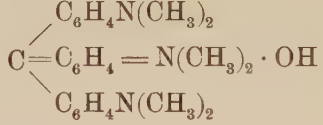


— — — — — Iminbase aus Pseudo-Neufuchsin in Chloroform.
——————— Iminbase aus Pseudo-Neufuchsin in Methylalkohol.
• • • • • • • • • • Pseudo-Neufuchsin in Methylalkohol.
— • — • — • Imintrihydrat aus Pseudo-Neufuchsin in Methylalkohol.
– + – + – + – + Pseudo-Neufuchsin aus Iminbase in Methylalkohol.

Medien nur ein schwaches Farbband besitzt, ist in Alkohol-Lösung das Farbband ebenso stark entwickelt als beim salzsauren Salz; der optische Unterschied beschränkt sich auf das mittlere Spektralgebiet zwischen 2400 und 3200 Schwingungszahlen, in dem das Pseudo-Neufuchsinsalz außerordentlich viel durchlässiger ist als seine Iminbase.

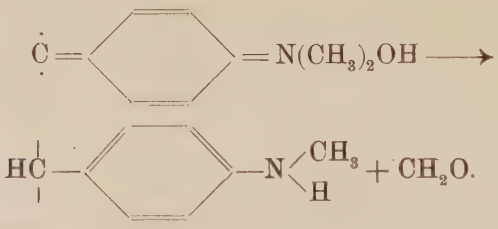
2. Über die farbigen Basen aus Kristallviolett.

Nach den Arbeiten von Georgiewics[1], Hantzsch[2], Homolka und Baeyer[3] reagiert auch Kristallviolett mit Alkalien ähnlich wie Fuchsin; es entsteht aus der Ammonbase außer dem farblosen Carbinol noch, allerdings in sehr geringen Mengen, eine rotbraune ätherlösliche Base. Dieselbe wurde zuerst von Georgiewics beobachtet und von ihm trotz ihrer Ätherlöslichkeit als die Hexamethyl-Ammonbase:



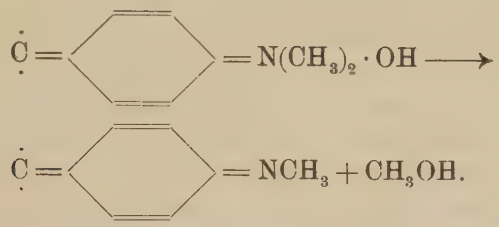
angesprochen.

Baeyer und Homolka sehen sie als eine Iminbase an und erklären ihre Bildung dadurch, daß die chinoide Ammonbase sich partiell primär in die Leukobase des Pentamethylrosanilins und Formaldehyd spalte und daß sich letztere dann, unter Reduktion eines anderen Teiles des Farbstoffes, zur Iminbase oxydiere.



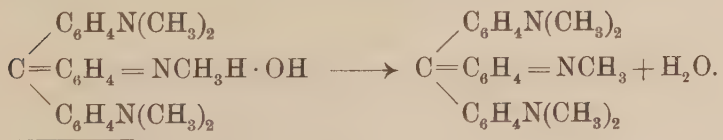
[1] Chem. Centr. I 663 (1904).
[2] Berl. Ber. **37**, 3434 (1905).
[3] Ann. Chem. **372**, 116 (1909).

Auch Hantzsch hält das rote Produkt für dieselbe Iminbase, nimmt aber einfacher an, daß sie aus der Hexamethylviolett-Ammonbase durch Abspaltung von Methylalkohol entstanden sei.



Eine genaue Untersuchung dieser Verhältnisse hat folgendes ergeben:

Die von mir untersuchten käuflichen Präparate von Kristallviolett, auch reinste Handelsprodukte, enthielten stets geringe Mengen von Pentamethylfuchsin, wie inzwischen auch E. Noelting[1] konstatiert hat. Das Pentamethylfuchsin gibt nämlich nach O. Fischer[2] ein grünes Acetylderivat, dessen Anwesenheit man leicht daran erkennen kann, daß man eine Probe des mit Essigsäureanhydrid behandelten Farbstoffes in viel Wasser löst und in diese sehr verdünnte Lösung einen Streifen Filtrierpapier hinein hängt. Ist Pentamethylderivat vorhanden, so wird am oberen Rande der violetten Zone des Filtrierpapiers eine grüne Zone zu beobachten sein, da das Grün eine größere Steiggeschwindigkeit besitzt. Derartige Produkte werden daher durch Alkalien unter Anhydrisierung der Pentamethyl-Fuchson-Ammoniumbase die Pentamethyl-Iminbase liefern.



[1] Berl. Ber. **46**, 953 (1913).

[2] Berl. Ber. **16**, 2909 (1883).

Aber auch das von mir synthetisch aus Michlers Keton und reinstem Dimethylanilin mit Phosphoroxychlorid hergestellte Kristallviolett verhielt sich gegen Essigsäureanhydrid analog, enthielt also etwas Pentamethylfuchsin; somit ist, wie auch Noelting fand, eine Methylgruppe nicht erst bei der Bildung der farbigen Base, sondern bereits bei der Kondensation abgespalten worden. Kondensiert man Michlers Keton in Gegenwart von Phosphoroxychlorid mit einem großen Überschuß von Dimethylanilin, so erhält man am wenigsten Pentamethylverbindung, aber doch auch nie ganz reines Hexamethylderivat. Es ist demnach, wie mit Bezug auf die Angaben von Baeyer und Homolka auf Seite 44 bemerkt sei, auch das von ihnen verwendete „reinste" Hexamethyl-p-Rosanilin doch wohl von etwas Pentamethylderivat begleitet gewesen.

Auch die Untersuchung des mit Natronlauge versetzten Kristallvioletts ließ eine Verunreinigung erkennen:

Versetzt man reinstes Kristallviolett, das nach mehrmaligem Umkristallisieren die obige Grün-Reaktion des pentamethylierten Farbstoffes nur noch in unmerklichen Spuren zeigte, mit einem großen Überschuß von Kalilauge und äthert sofort aus, so wird der Äther nur noch gelb gefärbt, aber bei weitem nicht so intensiv, wie es beim Handelsprodukt der Fall ist. Der beim Verdunsten erhaltene Rückstand schmolz jedoch nach dem Abpressen nicht, wie reines Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, bei 207°—209°, sondern unscharf bei 194°—195° und ergab erst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol die farblosen Nadeln des reinen Hexamethylcarbinols vom Smp. 207°—209°.

Analyse:

0,2150 g Sbst.: 0,6046 g CO_2, 0,1536 g H_2O.
0,1642 g Sbst.: 15,9 ccm N (21° 751 mm).

$C_{25}H_{31}N_3O$: Ber.: C 77,12 H 7,97 N 10,80.
Gef.: C 76,70 H 7,95 N 10,84.

Auch dieses Kristallviolett ist also zweifellos durch Pentamethyl-Carbinol verunreinigt gewesen und die Ätherfärbung rührt demnach von der Pentamethyliminbase her, die sich allmählich zum Carbinol hydratisiert.

Selbst wenn man aus reinem Kristallviolett-Carbinol vom Smp. 207°—209° durch Erwärmen mit Salzsäure das Kristallviolett regeneriert und diese Lösung alkalisiert, so färbt sich der Ätherextrakt ebenfalls gelb und verhält sich ähnlich wie oben angegeben. Und je öfter man reinstes Kristallviolett mit Alkali und Äther behandelt, umsomehr nimmt die Farbe des Ätherextraktes zu, umsomehr sinkt der Schmelzpunkt der daraus erhaltenen Carbinole.

Nach alledem gibt es also keine ätherlösliche Ammonbase; die aus Kristallviolett durch Alkalisieren erhaltenen Ätherextrakte enthalten wahrscheinlich das Imin des Pentamethylrosanilins. Dieses Imin entsteht aus den Handelsprodukten, weil diese, gleich dem synthetisch reinsten Kristallviolett bereits geringe Mengen von Pentamethylfarbstoff enthalten; es entsteht aber auch aus reinstem Kristallviolett namentlich durch überschüssiges Alkali, weil die undissoziierte Hexamethyl-Ammonbase alsdann Pentamethyl-Iminbase liefert, indem sie entweder nach Hantzsch[1] Methylalkohol abspaltet oder sich nach Baeyer und Homolka[2] in komplizierter Weise zersetzt.

[1] loc. cit. Seite 44.
[2] loc. cit. Seite 44.

3. Über die auxochrome Wirkung der Methoxyl-Gruppen in Triphenylmethan-Farbsalzen.

In dem folgenden kleinen Abschnitt ist die in dem Titel angegebene Frage durch Untersuchung der bisher noch unbekannten p-Dimethoxy-Dimethylaminofuchsoniumsalze:

$$\begin{matrix} CH_3O \cdot C_6H_4 \\ CH_3O \cdot C_6H_4 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl$$

und durch deren optischen Vergleich mit den entsprechenden Dimethylamino-Derivaten,

$$\begin{matrix} (CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl,$$

dem Malachitgrün und dem Kristallviolett, behandelt worden.

Dimethoxy-Dimethylaminofuchsonchlorid wird am besten folgendermaßen dargestellt: Man bereitet sich Dimethoxybenzophenon durch Oxydation des am bequemsten aus Methylal und Anisol zu gewinnenden Dimethoxydiphenylmethans, kondensiert das Dimethoxybenzophenon mit Dimethylanilin zu Dimethoxy-Dimethylaminotriphenylcarbinol und erhält aus diesem durch Säuren direkt die chinoiden Salze:

$$\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ CH_2 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ CO \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{+\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2}$$

$$H \cdot O \cdot C\!\!\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ -C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C\!\!\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ =C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl. \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$$

Dianisylmethan[1].

60 g Anisol und 15 g Methylal wurden mit etwa 250 g Eisessig verdünnt und hierzu eine abgekühlte Mischung von 36 g konz. Schwefelsäure und 280 g Eisessig hinzugegeben. Die anfangs farblose Flüssigkeit erwärmt sich etwas, färbt sich bald rötlich und wird schließlich blauviolett. Nach etwa 24 stündigem Stehen wurde mit Natronlauge unter Eiskühlung neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine dicke, braune Masse zurück, welche im Vakuum bei 275° unter 13 mm Druck destillierte und in der Vorlage zu einer weißen, glasigen Masse erstarrte, die aus heißem Alkohol in kleinen, fettglänzenden, rhombischen, weißen Blättchen vom Smp. 52° kristallisiert:

$$2C_6H_5OCH_3 + CH_2(OCH_3)_2 \rightarrow CH_2(C_6H_4OCH_3)_2 + 2CH_3OH.$$

Dimethoxybenzophenon

wird nach den Literaturangaben[2] auf verschiedene Weise, am besten aber folgendermaßen dargestellt:

20 g Dianisylmethan werden in 120 g Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von 8 g Chromsäure in ca. 200 g Eisessig zugefügt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, wird alsdann am Rückflußkühler während einer Stunde zum Sieden erhitzt und schließlich durch Destillation vom größten Teil des Eisessigs befreit. Der Rückstand wird in Wasser gegossen. Die sich ausscheidenden Kristalle werden mit heißem Wasser ausgewaschen, in heißem Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und aus dem Filtrat in weißen Kristallnadeln vom Smp. 114° erhalten. Hiernach sind sie mit dem nach den oben zitierten Methoden dargestellten 4-4'- Methoxybenzophenon identisch. Die Ausbeute betrug 75 % der theoretischen, ist also viel besser als nach einer der bisher bekannten Methoden.

[1] Cf. A. von Baeyer, Gesammelte Werke, Bd. II, 551.

[2] Berl. Ber. **9**, 710 (1876); **11**, 746, 1299 (1878); **14**, 328 (1881).

Dimethoxy-Dimethylaminotriphenylcarbinol

$$\begin{matrix} CH_3OC_6H_4 \\ CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle C(OH)C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Durch Kondensation des Ketons mit Dimethylanilin durch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid entsteht in der sauren Lösung das chinoide Farbstoffsalz

$$\begin{matrix} CH_3OC_6H_4 \\ CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle C = C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl.$$

Die rohe Farbstofflösung wurde zur Reindarstellung des Farbstoffs vorher in das gut kristallisierte Carbinol übergeführt.

Eine Mischung von 25 g Dimethylanilin, 10 g Dimethoxy-Benzophenon und je 10 g Phosphoroxy- und -pentachlorid wurde in einem offenen Kölbchen fünf Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbad unter Wasserabschluß erhitzt. Die rotgefärbte Lösung wurde alsdann in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und solange mit Wasserdampf behandelt, bis mit den Wasserdämpfen keine Öltropfen von unverändertem Dimethylanilin mehr übergingen. Nach dem Erkalten filtrierte man die im Destillierkolben zurückgebliebene erstarrte Farbbase von der alkalischen Flüssigkeit ab und kristallisierte sie aus Alkohol unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt um. Beim Erkalten schied sich die Carbinolbase in weißgrünen, büschelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 112° ab. Dimethoxy-dimethylamino-Triphenylcarbinol ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in Äther und zwar mit schwach gelblicher Farbe. In Salzsäure löst es sich mit himbeerroter Farbe und bleibt sogar bei Überschuß derselben rot; auch konz. Schwefelsäure im Überschuß bewirkt nur unmerkliche Farbaufhellung.

Analyse:

0,1420 g Sbst.: 0,3949 g CO_2; 0,0875 g H_2O.
0,3104 g Sbst.: 10,3 ccm N (15° 762 mm).
0,3092 g Sbst.: 10,3 ccm N (13° 766 mm).
$C_{23}H_{25}O_3N$: Ber.: C 75,98. H 6,94. N 3,86.
Gef.: C 75,86; H 6,89. N 3,94; 4,00.

Dimethoxy-Dimethylaminofuchsoniumchlorid.

Zur Darstellung des Farbsalzes wurde das Carbinol mit reichlich 1 Mol. Salzsäure versetzt, auf 1 Liter verdünnt und bis zur Lösung gekocht. Die so erhaltene rote Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten unter Umrühren solange mit fein pulverisiertem Kochsalz versetzt, bis der Farbstoff ausfiel.

Leider konnte der rote Farbstoff, der ein kantharidenglänzendes Pulver darstellt, aus keinem Lösungsmittel in Kristallen erhalten werden; doch ergab sich aus der Analyse, daß das Hydrochlorid in genügender Reinheit vorlag.

Analyse:

0,2028 g Sbst. ergaben 0,0766 g AgCl entsprechend 0,0189 g Cl.

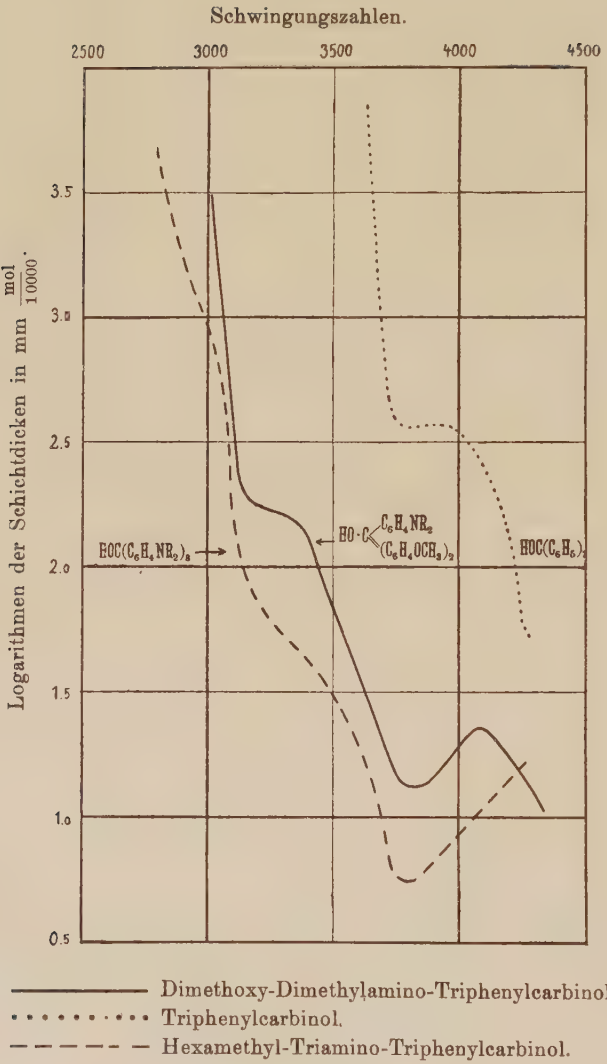
$C_{23}H_{24}O_2NCl$: Ber.: Cl 9,28. Gef.: Cl 9,31.

Der Farbstoff zieht auf tannierte Baumwolle mit weinroter Farbe: Die Ausfärbung ist weder licht-, noch waschecht, aber wie zu erwarten war, säureecht.

Optischer Teil.

Der auxochrome Einfluß des Methoxyls wurde zuerst an den Carbinolen studiert und zwar durch Vergleich des Dimethoxy-Dimethylamino-Triphenylcarbinols mit dem einfachen Triphenylcarbinol und mit dem Hexamethyl-Triamino-Triphenylcarbinol (Hexamethylviolett-Carbinol). Wie Tafel IV zeigt, wird durch Substitution von Methoxyl-Gruppen die Absorption des einfachen Triphenyl-Carbinols so verstärkt und verändert, daß sich die Kurve des Dimethoxy-Amino-Carbinols von der des Triamino-Carbinols nur wenig unterscheidet.

Tafel IV.



——— Dimethoxy-Dimethylamino-Triphenylcarbinol.
• • • • • • • • • Triphenylcarbinol.
— — — — — Hexamethyl-Triamino-Triphenylcarbinol.

Sodann wurde das zugehörige Farbstoffsalz aus Dimethoxy-Carbinol, das Dimethoxy-Dimethylaminofuchson-Imoniumchlorid

$$\begin{matrix} CH_3OC_6H_4 \\ CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle C = C_6H_4 = N(CH_3)_2Cl$$

optisch verglichen mit dem nicht methoxylierten einfachen Dimethylaminofuchsonimoniumchlorid sowie mit Bittermandelölgrün und Hexamethylviolett (nach noch unveröffentlichten Versuchen von Professor Hantzsch). Hierbei wurde nur statt des schwer in fester Form rein darzustellenden Dimethoxyl-Farbstoffes die alkoholische Lösung des dimethoxylierten Carbinols durch Zusatz von reichlich 1 Mol. Salzsäure in die Farbstoffsalzlösung übergeführt und in diesem Zustand optisch untersucht.

Wie Tafel V zeigt, absorbiert der Dimethoxyl-Farbstoff viel stärker als das einfache Dimethylaminofuchsonimoniumchlorid; sein Spektrum erinnert namentlich durch die ihm eigentümlichen zwei Maxima sehr an die Kurve des Malachitgrüns; freilich ist die Kurve des letzteren noch weiter nach dem Rot zu verschoben. Immerhin zeigt die optische Ähnlichkeit zwischen

$$\begin{matrix} CH_3OC_6H_4 \\ CH_3OC_6H_4 \end{matrix}\!\!\rangle C = C_6H_4N(CH_3)_2Cl$$

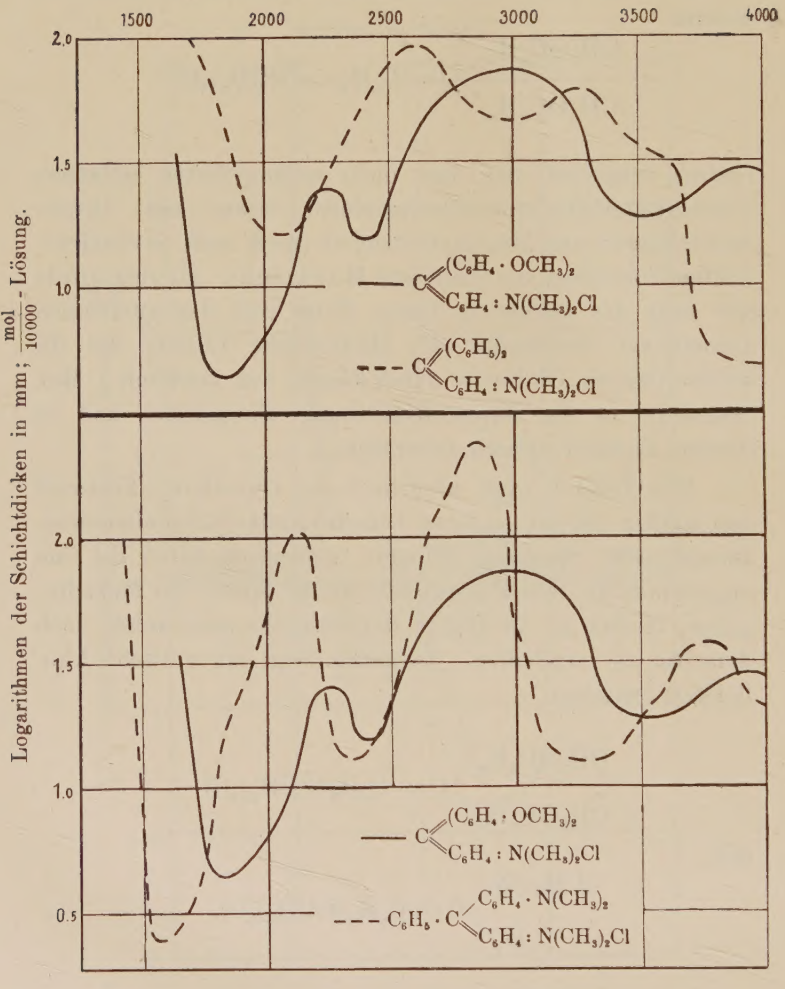
und

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle C = C_6H_4N(CH_3)_2Cl,$$

daß die zwei Methoxyl-Gruppen — als Substituenten — im Fuchsonimoniumchlorid einen ähnlichen, allerdings etwas schwächeren Effekt hervorbringen, als eine Dimethylaminogruppe.

Tafel V.

Schwingungszahlen.



Vita.

Ich, Edmund Friedrich Heyde, ev.-luth. Konfession, wurde am 25. August 1884 zu Radeburg, Amtsh. Großenhain, geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht besuchte ich das Annen-Realgymnasium zu Dresden und bestand daselbst 1905 die Reifeprüfung. Hierauf ergriff ich den Apothekerberuf und bezog 1908 die Universität Leipzig. Nach bestandenem Pharmazeutischen Staatsexamen widmete ich mich der Chemie und war während dieser Zeit als Hilfsassistent und schließlich als etatsmäßiger Assistent am chemischen Laboratorium der Universität Leipzig bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Hantzsch tätig; gab jedoch diese Stelle am 30. September dieses Jahres auf, um in die Praxis einzutreten.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Boehm, Correns, Hantzsch, Ley, Pfeffer, Rassow, Schäfer, Stobbe, Wiener und Waentig.

Hamburg, den 28. November 1913.

Edmund Friedrich Heyde.